

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1892-1893.

N° 4.

ACTION DES ALDÉHYDES
SUR LES
PHÉNOLS POLYVALENTS.
ACÉTALS AROMATIQUES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe.

Présentée et soutenue le juillet 1893,

PAR

M. CAUSSE (HENRI-EUGÈNE),

Né à Decazeville (Aveyron), le 15 avril 1858,

Pharmacien de 1^{re} classe,

Ancien Interne, Lauréat des Hôpitaux et de l'École supérieure de Pharmacie.

Prix Gobley.

JURY : { MM. PRUNIER, *Président.*
 MOISSAN, *Professeur.*
 GAUTIER, *Agrégé.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

ACTION DES ALDÉHYDES
SUR LES
PHÉNOLS POLYVALENTS.
ACÉTALS AROMATIQUES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe.

Présentée et soutenue le juillet 1893,

PAR

M. CAUSSE (HENRI-EUGÈNE),

Né à Decazeville (Aveyron), le 15 avril 1858,

Pharmacien de 1^{re} classe,

Ancien Interne, Lauréat des Hôpitaux et de l'École supérieure de Pharmacie,

Prix Gobley.

JURY : { MM. PRUNIER, *Président.*
 MOISSAN, *Professeur.*
 GAUTIER, *Agrégé.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE PARIS.

ADMINISTRATION.

MM. G. PLANCHON, Directeur, *,  I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O *,  I.
E. MADOULÉ, Secrétaire,  I.

PROFESSEURS.

MM. A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, O *,  I....	Zoologie.
PLANCHON, *,  I.....	Matière médicale.
RICHE, O *,  I.....	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, *,  I.....	Chimie organique.
LE ROUX, *,  I.....	Physique.
BOURGOIN, O *,  I.....	Pharmacie galénique.
BOUCHARDAT,  I.....	Hydrologie et Minéralogie.
MARCHAND,  I.....	Cryptogamie.
PRUNIER,  I.....	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Institut, *,  I.....	Toxicologie.
GUIGNARD,  I.....	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ,  A, Agrégé.....	{ Chimie analytique. (<i>Cours complémentaire.</i>)

Directeur et Professeur honoraire : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O *,  I.
Professeur honoraire : M. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O *,  I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. BEAUREGARD,  I.	MM. BOUVIER,  A.
VILLIERS-MORIAMÉ,  A.	BOURQUELOT,  A.
LEIDIÉ,  A.	BÉHAL.
GAUTIER.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. OUVRARD,  A.....	Chimie générale.
LEXTREIT,  A.....	Chimie analytique.
RADAIS.....	Micrographie
QUESNEVILLE,  A.....	Physique.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX,  A.

A

MONSIEUR L. PRUNIER,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

Hommage respectueux de son élève.

A

MONSIEUR H. MOISSAN,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552014_0078

ACTION DES ALDÉHYDES

SUR LES

PHÉNOLS POLYVALENTS.

ACETALS AROMATIQUES.

En 1885, nous avons présenté au concours pour le prix Gobley, à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, un premier travail relatif à l'action du chloral, du chloroforme et de l'iodoforme sur la résorcine.

Le développement de cette étude nous a conduit à examiner l'action des aldéhydes sur les phénols et partant les travaux publiés sur cette question.

En ce moment ils se divisent en deux séries bien distinctes :

La première est due à M. Baeyer et ses élèves : la même équation représente les réactions et les synthèses ;

La seconde est caractérisée par l'introduction du mot *acétal*, et date de nos recherches.

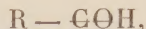
Dans un résumé chronologique des faits, il conviendrait donc de placer ces dernières immédiatement après les travaux de M. Baeyer et de les faire suivre de la découverte des acétals benzoyl-naphtolique et aldéhydo-naphtolique, obtenus par MM. Clauss et Trainer, publiée quelques mois seulement après nos travaux.

Cependant, dans un but de clarté, nous avons préféré intervertir cet ordre ; exposer très brièvement les recherches de M. Baeyer, puis celles qui sont relatives aux acétals aromatiques, et qui constituent pour nous un

appui, indirect à la vérité, mais qui a sa valeur en pareille matière.

Action des aldéhydes sur les composés aromatiques.

Une aldéhyde quelconque est représentée par la formule générale

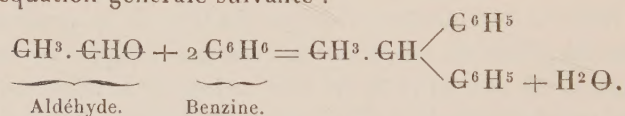


R symbolisant un radical complet ou incomplet, le groupement fonctionnel de l'aldéhyde est $\text{C}\Theta\text{H}$. C'est lui qui imprime à la molécule aldéhydique l'allure d'un corps incomplet, qui en résume toute l'histoire, et qui est le centre de toutes les réactions.

Cela dit, deux cas peuvent se présenter : 1° ou les choses en restent à l'état de simple combinaison, comme cela arrive dans les nombreuses unions moléculaires que contracte l'aldéhyde avec divers composés; 2° ou il y a réaction suivie d'une perte d'eau, c'est-à-dire fusion des deux substances réagissantes en une seule et même molécule.

Ces deux ordres de faits si différents dépendent avant tout du milieu dans lequel se fera la réaction.

En présence d'un agent déshydratant très puissant, employé en quantité suffisante, on réalise toujours le second cas; et cette marche adoptée par M. Baeyer repose sur l'équation générale suivante :



Action des aldéhydes sur les carbures.

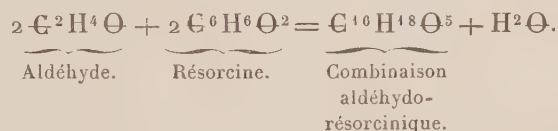
Si, dans un mélange de carbure et d'aldéhyde, on verse de l'acide sulfurique, la réaction s'établit bientôt, et l'on isole un carbure qui contient avec le noyau benzénique un groupe gras.

L'aldéhyde ordinaire et la benzine donnent d'après l'équation ci-dessus du diphénylméthane; le chloral et la benzine du diphénylméthane trichloré. La réaction est générale et s'applique aux autres aldéhydes aussi bien qu'aux homologues de la benzine; remarquons cependant que le groupe aldéhydique porte son action principalement sur le noyau aromatique, laissant intact le carbure gras greffé sur l'homologue benzinique.

Action des aldéhydes sur les phénols.

En présence de l'acide sulfurique, les aldéhydes se combinent aux phénols, et l'on obtient une substance généralement colorée et amorphe, soluble dans les alcalis, auxquels M. Baeyer attribue la constitution des phtaléïnes.

Leur mode de formation peut être représenté par l'équation suivante, en prenant pour exemple la résorcine :



Ces travaux, qui ont suivi de près la découverte des phtaléïnes, nous semblent une courte halte faite sur la longue route qui devait conduire à la synthèse de l'indigo.

M. Baeyer, en effet, s'est contenté d'affirmer sa découverte, laissant à ses élèves et collaborateurs le soin de compléter l'œuvre.

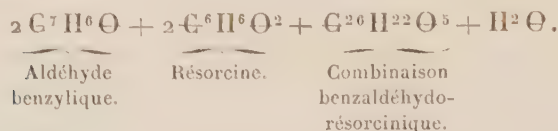
Parmi les continuateurs, M. Michael a étudié l'action des aldéhydes sur les phénols à un point de vue spécial; son but était de découvrir la constitution des résines végétales en préparant des produits similaires.

Ce qui distingue son travail, c'est que l'auteur opère en présence de faibles quantités d'acide.

Le phénol, la résorcine par exemple, est dissous dans l'alcool absolu, on ajoute l'hydrure et quelques gouttes d'un acide minéral : la réaction s'établit et il se sépare généralement deux substances, l'une résineuse, l'autre blanche et cristalline.

Avec l'aldéhyde ordinaire et la résorcine on obtient une matière jaune et amorphe.

L'aldéhyde benzylique et la résorcine donnent une substance qui paraît répondre à la formule $C^{26}H^{22}O^{10}$, et formée d'après une équation calquée sur celle de M. Baeyer :



Chauffée avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, elle donne un tétracétate amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le xylène, surtout à chaud.

Le produit primitif est un mélange de deux substances, l'une amorphe, l'autre cristallisée, fort difficiles à séparer, et dans ces conditions toute formule devient sujette à caution.

L'aldéhyde ordinaire et l'orcine fournissent une substance en plaque jaune, qui, lavée à l'alcool et à l'eau, répondrait à la formule $C^{36}H^{20}O^4$, et serait formée d'après l'équation précédente.

En résumé et en nous tenant aux résultats acquis, aucune des substances provenant de l'action des aldéhydes sur les phénols n'a été obtenue dans un état défini ; il s'agit de mélanges dont les formules, je le répète, ne sont rien moins que certaines.

En terminant l'exposé abrégé des travaux de nos prédécesseurs, signalons l'action du chloral sur quelques phénols, nous aurons à y revenir plus loin ; cette étude est due à M. Michael.

Une solution aqueuse de chloral et de résorcine, chauffée

quelques heures à 100°, abandonne un précipité cristallin et de couleur jaune.

Soumis à l'analyse il donne des nombres qui s'accordent avec ceux de la formule $C^8H^6O^3$.

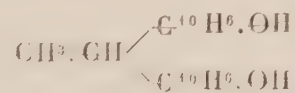
Le corps $C^8H^6O^3$ obtenu par cristallisation dans l'alcool est en prismes jaunes, fusibles à haute température; avec l'anhydride acétique on obtient un dérivé diacétylé fondant à 159°. Le chlorure de benzoïle conduit à un éther dibenzoïque. Malgré ces données, le corps $C^8H^6O^3$ n'a pas été sérié.

Il en est de même de la combinaison chloralo-orcinique qui fond à 250°, et dont le dérivé acétylé est fusible à 190°.

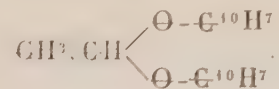
D'après le mode opératoire, nos recherches personnelles et celles que je vais citer, il est à peu près certain que M. Michael a eu entre les mains des acétals aromatiques, mais la difficulté d'obtenir un produit pur, s'il n'est cristallisé de premier jet, a sans doute contribué à le faire confondre avec d'autres substances.

Notre première publication date du mois d'août 1886 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*), et tous les autres travaux ont paru dans le *Bulletin de la Société chimique*.

Depuis, plusieurs chimistes ont ajouté à ces recherches d'autres acétals. MM. Clauss et Trainer (*D. Ch., G.*, t. XIX, p. 3004), en étudiant l'action du gaz chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde et de naphtol, ont obtenu avec l' α -naphtol l'éthylidène dinaphtol



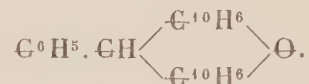
et, avec le naphtol β , un acétal répondant à la formule



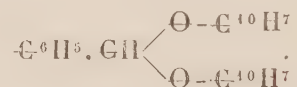
M. Claisen a de son côté étudié l'action de l'aldéhyde benzylique sur les naphthols α et β (*D. Ch.*, t. XIX, p. 3316), et est arrivé à reproduire l'acétal du β -naphthol.

A la suite d'une publication de M. Trzeinski, M. Claisen reprit ses premiers travaux (*Liebig's Annalen*, t. CCXXXVII).

Si l'on chauffe pendant deux jours à 200° de l'aldéhyde benzoïque avec du β -naphthol, en présence de l'acide acétique cristallisable, on obtient une substance cristalline fusible à 189°-190° : c'est l'oxyde de benzylidène β -naphthyle



Mais si, au lieu de chauffer, on abandonne à lui-même un mélange de β -naphthol et d'aldéhyde benzoïque en présence de l'acide chlorhydrique fumant, il se dépose des cristaux fusibles à 203°-205° ; c'est l'acétal benzylnaphthylol β



L'aldéhyde éthylique, et probablement les autres aussi, donnent des résultats analogues et qui se réduisent à ceci.

En présence de l'acide acétique à chaud, l'aldéhyde et le β -naphthol conduiront à un oxyde ; à froid et avec de l'acide chlorhydrique le produit de la combinaison sera un acétal.

Acétal résorcinique.

Les pages précédentes établissent nettement la position de la question ; il ne nous reste plus qu'à développer nos recherches.

M. Baeyer n'avait pas donné aux combinaisons aldéhydo-phénoliques de formule de constitution, chose assurément

surprenante, de la part du chimiste qui a manié avec tant d'habileté les formules schématiques, comme le montrent la synthèse de l'indigo et des phtaléines.

Reprenons son équation génératrice générale et désignons par $R-GH\Theta$ une aldéhyde quelconque et par $R'(\Theta H)^n$ un phénol; nous aurons

$$\begin{aligned} 2R-GH\Theta + 2R'(\Theta H)^n \\ = 2[R-GH\Theta-R'(\Theta H)^{n-2}] + H^2\Theta. \end{aligned}$$

Appliquons-la au cas de l'aldéhyde acétique et de la résorcine. L'équation qui résumera l'action sera

$$2(C^2H^4\Theta) + 2(C^6H^6\Theta^2) = C^{16}H^{18}\Theta^5 + H^2\Theta.$$

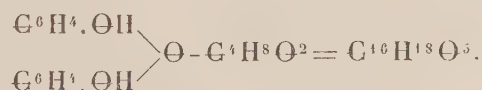
Si de la formule $C^{16}H^{18}\Theta^5$ nous retranchons $2(C^2H^4\Theta)$, nous aurons le corps $C^{12}H^{10}\Theta^3$,

$$C^{16}H^{18}\Theta^5 - 2(C^2H^4\Theta) = C^{12}H^{10}\Theta^3.$$

Il représente 2 molécules de résorcine condensées avec perte d'eau; si l'on admet que cette dernière provient des fonctions phénoliques, le composé précédent sera l'éther résorcinique, que nous pourrions écrire



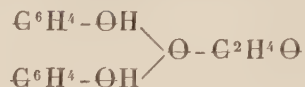
et la combinaison aldéhydo-résorcinique de M. A. Baeyer devient



En second lieu, le composé $C^4H^8\Theta^2$ peut être considéré comme un polymère de l'aldéhyde $C^2H^4\Theta$, dont la réversibilité, on le sait par les expériences de Wurtz, dépend du milieu dans lequel se fera la réaction.

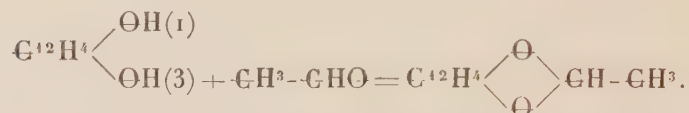
Donc, si l'on parvenait à empêcher la molécule aldéhy-

dique de se doubler, la combinaison précédente deviendrait



et aurait la constitution d'un acétal.

Au premier abord, cette formule est étrange. La résorcine, en tant que phénol diatomique, devrait donner un acétal en harmonie avec celui du glycol et formé d'après la même équation



Mais remarquons que la résorcine est un phénol de la série méta; et l'expérience a prouvé que si tous les produits de substitution, rangés dans la série dite *ortho*, opèrent facilement sur eux-mêmes, c'est-à-dire s'éthérifient, ceux qui sont placés dans d'autres positions semblent dépourvus de cette faculté.

En sorte que, si la pyrocatéchine est semblable au glycol sous le rapport de l'éthérification, la résorcine, qui contient ses deux fonctions phénoliques en position méta, doit se comporter comme un phénol monatomique, et dès lors 2 molécules entrent en jeu, car chacune d'elles contient une fonction phénolique éthérifiable.

A l'appui de cette opinion, citons l'expérience suivante : 2^{gr} de pyrocatéchine et autant de résorcine sont dissous séparément dans 20^{cc} d'eau; les deux solutions versées dans deux vases identiques sont additionnées de 20^{cc} d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. La réaction qui se produit est insensible au thermomètre avec la résorcine; avec la pyrocatéchine un dégagement de chaleur s'élevant à 4° suit le mélange, et la liqueur devient brune. Cette expérience

semble indiquer que réellement entre les deux phénols une confusion ne saurait être établie, et que chacun est une individualité.

M. Baeyer d'abord et M. Michael ensuite ont étudié l'action de l'aldéhyde éthylique sur la résorcine. Toutefois l'un et l'autre ne s'attardent point à régler le procédé qui leur a donné ces substances. Ils décrivent, par exemple, la combinaison aldéhydo-résorcinique comme étant une substance en plaques jaunes, d'aspect plus ou moins résineux et brûlant à la manière de l'amadou.

Partant des idées que nous avons développées plus haut, il s'agissait de concilier l'action de la chaleur et de l'acide sur l'aldéhyde et sur la résorcine; action entièrement opposée.

En effet, tandis qu'elle tend à réduire la valeur de n dans un polymère aldéhydique $(C^2H^4O)^n$ à sa plus simple expression et à ne laisser subsister que la molécule simple C^2H^4O , elle condense la résorcine et la transforme en produits d'éthérification.

L'obtention d'un composé simple et défini se trouvait donc ramenée à équilibrer cette action antagoniste. Ce résultat a été atteint en opérant avec des liqueurs résorciniques de composition fixe, tandis que les modifications portaient sur la composition de la solution aldéhydique.

Au début, il n'a été obtenu que des substances résineuses, mais, en diminuant la concentration de la solution aldéhydique, les produits fournis de premier jet avaient un aspect de plus en plus cristallin.

Au cours de ce travail préliminaire nous avons remarqué quelques irrégularités dans la réaction, et, comme nous nous proposons de l'étendre aux autres phénols, il était important de se rendre maître du procédé.

Quand on opère comme nous le dirons plus loin, on constate toujours une élévation de température au moment où les cristaux se forment; la substance dissoute

semble dégager de la chaleur au moment où, quittant le milieu dans lequel elle se trouvait, elle se constitue en cristaux; le dégagement de chaleur est parfois suffisant pour faire éclater le ballon dans lequel se fait l'opération; surtout si celui-ci est à col étroit et si l'opération est conduite rapidement. Il se passe alors un phénomène analogue à ceux qui caractérisent la cristallisation des solutions sursaturées.

Pendant ce travail, la substance dont l'orientation n'est pas encore déterminée possède une grande aptitude à se transformer. Si elle rencontre un excès d'aldéhyde, elle se dépose sous forme de plaques jaunes; si, au contraire, il se trouve dans la solution un corps capable de la dissoudre, on obtiendra une combinaison complexe d'aspect variable, et qui ressemble aux produits que l'on dérive de l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'acétal résorcinique.

Nous citerons parmi toutes les expériences une seule qui est probante à cet égard.

Dans la solution de résorcine on ajoute de l'urée, qui dissout les cristaux d'acétal, et l'opération est conduite comme pour l'obtention de l'acétal-résorcine.

On constate un dégagement gazeux, dû à la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque et à la décomposition de celui-ci en acide carbonique et ammoniaque sous l'influence de l'acide sulfurique. Tant que les bulles gazeuses se dégagent, aucun cristal n'apparaît; aussitôt que l'urée a été totalement transformée en sulfate d'ammoniaque, on voit apparaître une cristallisation qui augmente rapidement.

L'obtention d'un produit défini revenait donc à éviter tout phénomène de sursaturation, et c'est dans ce but que nous avons eu recours au procédé suivant.

On dissout 50^{gr} de résorcine dans 500^{cc} d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$; cette solution est placée sur un bain-marie

bouillant; on laisse couler par portions de 5^{cc} et toutes les cinq minutes une solution d'aldéhyde, ainsi constituée : aldéhyde pure à 10 ou 12 volumes 1^{er}, acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ 9^{er}.

Bientôt la liqueur se remplit de cristaux, dont le volume augmente rapidement. A ce moment il convient de ralentir l'introduction d'aldéhyde, et d'entretenir la cristallisation avec lenteur.

En effet, cette phase de l'opération coïncide avec un état d'équilibre délicat à maintenir : un léger excès d'aldéhyde suffit pour dissoudre les cristaux, qui se déposeront ensuite sous forme de gouttelettes huileuses.

Pour les doses ci-dessus indiquées, il a été introduit 300^{cc} de solution aldéhydique; et l'opération a duré huit heures.

Ce procédé opératoire réussit bien avec la résorcine et donne toujours une brillante cristallisation d'acétal, en cristaux jaunes; mais si on l'applique aux autres phénols, tels que le pyrogallol, très sensible à l'action de l'acide sulfurique, il donne le plus souvent un produit amorphe.

Attribuant la cause des insuccès à un phénomène de sursaturation, nous avons introduit du sulfate de soude dans les solutions, et enfin nous l'avons à son tour remplacé par du bisulfate sodique. Cette modification conduit à un procédé à froid qui donne un produit incolore.

On dissout 100^{gr} de résorcine dans 1^{lit} d'eau distillée, on ajoute 100^{gr} de bisulfate de soude, et 10^{gr} d'aldéhyde; le tout est abandonné à lui-même.

Après quelques jours de contact, la liqueur laisse déposer des cristaux incolores d'acétal.

Malheureusement cet état n'est que passager, et les mêmes cristaux, au bout de quelques jours, se transforment en la modification jaune, qui paraît la plus stable, aussi bien que la plus facile à obtenir.

Nous ne nous occuperons que de cette dernière, obtenue

par le premier procédé, c'est-à-dire avec l'acide sulfurique.

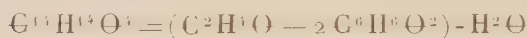
Les cristaux séparés de l'eau mère sont essorés et lavés à la trompe, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum; ils possèdent une couleur jaune très accentuée et sont infusibles.

Insolubles dans l'eau, l'éther sec, la benzine et le chloroforme, ils se dissolvent dans l'alcool qui les abandonne en partie altérés.

On les purifie par l'éther anhydre; au contact de ce liquide, ils tombent en poudre, qui avec le temps s'agrége en cristaux jaunes et translucides. Ainsi purifiés, ils donnent à l'analyse les chiffres moyens suivants :

C.....	67,800
H.....	5,71
O.....	26,90

Le calcul pour la formule



donne les nombres ci-après :

C.....	68,292
H.....	5,691
O.....	26,017

Action de la chaleur. — Elle a pour résultat apparent un changement de couleur et pour effet une déshydratation.

Desséchés à 100° pendant deux heures et alors qu'ils ont pris une légère teinte rouge, les cristaux donnent à l'analyse :

C.....	69,6
H.....	5,80
O.....	24,60

Desséchés à 120°, il en résulte une poudre rougeâtre

qu'on enferme dans un flacon bien sec, on ajoute de l'éther anhydre. Après vingt-quatre heures les parois se recouvrent de gros cristaux bruns rhomboïdaux, qui, privés d'éther par dessiccation dans un courant d'air sec, donnent à l'analyse les chiffres moyens ci-dessous :

C.....	70,455
H.....	5,500
O.....	24,025

Le calcul pour la formule



donne

C.....	70,8860
H.....	5,4852
O.....	23,6288

Enfin les cristaux chauffés avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, sous une pression de 2^{atm}, donnent des produits bruns qui cristallisent confusément dans l'éther. Soumis à la distillation sèche, l'acétal résorcinique se dédouble facilement; il reste dans la cornue un charbon peu volumineux et il distille de la résorcine qui cristallise dans le col de la cornue.

Action de la poudre de zinc.

On mélange les cristaux avec vingt fois leur poids de poudre de zinc. Le mélange est introduit dans un tube horizontal traversé par un courant d'hydrogène et chauffé vers 300°. Il se dégage d'abondantes fumées blanches que l'on condense soigneusement; l'opération terminée, on épuise par l'éther, et par évaporation il abandonne un liquide visqueux qui se prend en une masse cristalline, constituée par la résorcine.

Action de la potasse et de la baryte.

On dissout les cristaux dans la potasse au $\frac{1}{10}$; la solution est chauffée en vase clos pendant dix heures, après refroidissement; on acidule et l'on épuise par l'éther; évaporé, ce liquide laisse de la résorcine.

La baryte conduit au même résultat.

Action de l'ammoniaque.

On dissout les cristaux dans l'alcool et, dans la solution refroidie, on dirige un courant de gaz ammoniac. La liqueur prend une teinte brune et, quand la saturation est complète, il se sépare des cristaux représentant une combinaison d'ammoniaque et d'acétal. Au contact de l'air, ils perdent tout l'alcali; en vase clos, ils tombent en une poussière brune qui dégage toujours du gaz ammoniac. Cette instabilité de la combinaison ammoniacale ne nous a pas permis de lui donner une formule par voie directe, mais nous avons tourné la difficulté en mettant à profit sa facile dissociation.

2^{gr} de cristaux, rapidement desséchés entre des doubles de papier joseph, sont introduits sous une cloche et placés au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique normal.

Après un mois de séjour, on a dosé l'acide libre et nous avons ainsi trouvé que 2^{gr} de la combinaison ammoniacale contenaient 0,205 de AzH^3 : ce qui correspond sensiblement à la formule



Le gaz ammoniac figure ici au même titre que l'eau de cristallisation dans les sels hydratés, avec toutefois une tension de dissociation beaucoup plus grande; d'ailleurs

d'autres combinaisons phénoliques donnent également lieu à des combinaisons moléculaires semblables.

Action du perchlorure de phosphore.

Le perchlorure de phosphore agit très énergiquement sur l'acétal résorcinique. La masse charbonne et il se dégage de grandes quantités d'acide chlorhydrique.

Action de l'anhydride acétique.

On chauffe dans un matras scellé 50^{gr} d'anhydride saturée de cristaux jaunes à 100° et ensuite à 140° pendant quatre heures. Par refroidissement il se sépare des cristaux blancs incolores accompagnés de gros cristaux bruns souillés par l'eau mère également brune. Les cristaux purifiés par l'éther fondent à 282° et donnent à l'analyse :

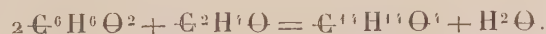
C.....	64,966
H.....	5,55
O.....	29,584

Le calcul pour la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^0$ conduit aux nombres suivants :

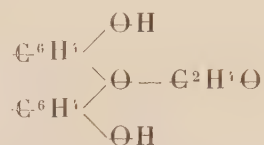
C.....	65,454
H.....	5,455
O.....	29,584

Ils représentent donc le dérivé diacétylé et indiquent que dans les cristaux il y a deux fonctions phénoliques libres.

Conclusions. — L'analyse conduit à la formule brute $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{O}^4$ qui répond à la combinaison de 1 molécule d'aldéhyde et 2 molécules de résorcine, suivie de la perte de 1 molécule d'eau



Le dérivé diacétylé indique qu'il existe deux fonctions phénoliques libres; il était donc à supposer que la molécule d'eau provenait des deux autres fonctions, ce qui entraîne la conséquence suivante : c'est que l'aldéhyde n'a pas pénétré dans le noyau benzinique. L'action de la chaleur, de la poudre de zinc, et la saponification prouvent surabondamment qu'il s'agit d'une éthérification. L'ensemble de tous ces faits nous amène donc à donner au produit de l'action de l'aldéhyde éthylique sur la résorcine la formule suivante :



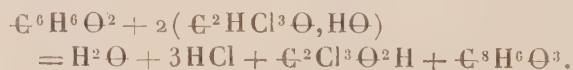
et à le considérer comme l'acétal résorcinique.

Action du chloral sur la résorcine. — Acétal glyoxylique.

Au mois d'août 1886, nous avons inséré une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*; elle avait pour titre : Sur les combinaisons de chloral et de résorcine.

L'action du chloral sur la résorcine a été étudiée par M. Michael; en reprenant cette étude, mon intention n'était nullement de contester les travaux de mon prédécesseur, mais bien d'étudier l'action de la chaleur sur un mélange de chloral et de résorcine.

Je dois dire cependant que les résultats obtenus par M. Michael m'avaient frappé, et en particulier l'équation par laquelle il résumait l'action du chloral sur la résorcine; la voici :



Il se formerait ainsi de l'acide trichloracétique et la substance $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^3$. Or cette dernière chauffée avec de l'anhydride acétique donne un dérivé diacétylé; elle devient donc



Si l'on retranche C^2O , il reste



c'est-à-dire de la résorcine.

Mais C^2O contient tout le carbone du chloral; quelle est sa relation avec le reste de la molécule? C'est ce qu'il est difficile de saisir. Toutefois, n'ayant en vue que l'étude de la chaleur sur un système composé de chloral et de résorcine et son application à l'obtention d'un acétal, je différerai la vérification de l'équation précédente.

Si l'on dissout dans 1^{lit} d'eau 1 molécule de résorcine, 1 molécule de chloral et 100^{gr} d'acide sulfurique, on constate à la température ordinaire la formation d'acide chlorhydrique; comme elle est activée par la chaleur, il en résulte que, dans ces conditions, il doit se former une série de combinaisons, correspondant aux diverses quantités d'acide chlorhydrique libre.

La solution, en effet, chauffée à 50° jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa couleur jaune, laisse déposer par refroidissement des aiguilles blanches qui, vues au microscope, sont constituées par de petits prismes.

Chauffée à 80° et maintenue à cette température jusqu'à ce que la couleur rouge se soit affaiblie, elle abandonne un amas cristallin composé d'aiguilles jaunes accompagnées de quelques flocons amorphes.

Maintenue à 100°, il arrive un moment où la liqueur perd la coloration rouge, devient brune et abandonne un mélange d'aiguilles et de matière amorphe.

Enfin, en prolongeant l'action de la chaleur à 100°, il se dépose une substance d'un brun plus ou moins intense suivant la durée de l'opération.

Ces matières brunes se forment très facilement si l'on ferme le ballon avec un bouchon traversé par un tube s'ouvrant sous une colonne de mercure : il se dégage ainsi beaucoup d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Si l'on examine chacun de ces dépôts au microscope, on constate, outre la présence d'une substance cristallisée, un corps amorphe dont la quantité dépend de la durée de l'opération et de la température; il est dû à une action secondaire de l'acide chlorhydrique sur les cristaux blancs ou jaunes.

Ces derniers placés sur une lamelle et traités par l'acide perdent peu à peu leur structure cristalline : ils deviennent amorphes; cette transformation, visible au microscope, ne laisse aucun doute sur les causes de la présence d'un grand nombre de substances dans une même réaction et de leur aspect variable.

De cette étude préliminaire nous avons tiré une marche rationnelle pour arriver à l'obtention d'un produit défini et éviter les complications moléculaires.

100^{gr} de résorcine sont dissous dans un litre d'eau contenant 20^{gr} de bisulfate de soude; on ajoute 50^{gr} de chloral hydraté, et le tout est abandonné à soi-même, à la température de 20°.

Il se dépose des aiguilles soyeuses et incolores, et, lorsque ce premier dépôt tend à être remplacé par des cristaux jaunes, on le sépare et on le lave par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le nitrate d'argent; enfin on les sèche à la température ordinaire et à l'abri de la lumière.

Que l'opération soit faite à froid ou avec l'aide de la chaleur, on constate toujours la formation de l'acide chlorhydrique. Cette circonstance permet d'opérer avec

des liqueurs peu chargées en acide ou en bisulfate, et même de les supprimer complètement.

La formation des cristaux est plus lente. M. Michael a suivi, comme je l'ai dit, cette production d'acide chlorhydrique, mais sans signaler l'influence qu'elle avait sur la nature des produits.

Propriétés. — Les cristaux incolores ne contiennent pas de chlore, insolubles dans l'eau, dans la benzine et le chloroforme; ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther.

Dissous dans les lessives alcalines, la solution prend une teinte rouge, qui bientôt est remplacée par une magnifique fluorescence verte identique à celle de la phtaléine de la résorcine.

La fluorescence des solutions alcalines, que nous retrouverons avec le dérivé de l'acide glyoxylique, ne se produit pas avec l'acétal éthyl-résorcine; elle semble être la conséquence de la présence d'un groupe carboxyle s'éthérifiant avec la fonction phénolique, comme il arrive avec la résorcine et l'acide phtalique. Chauffés à 250°, les cristaux jaunissent et, sans fondre, laissent distiller de la résorcine.

Composition. — Les cristaux, purifiés par cristallisation dans l'éther, ont donné à l'analyse les chiffres suivants, moyenne de trois dosages :

C.....	60,5985
H.....	4,2965
O.....	35,1050

Le calcul pour la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^6$, dérivée de l'équation suivante :



conduit aux nombres ci-après :

C.....	60,8695
H.....	4,2826
O.....	34,8479

Desséchés au-dessus de l'acide sulfurique, la teneur en carbone s'élève; en même temps l'aspect des cristaux tend vers le rouge.

Nous avons trouvé :

C.....	64,4872
H.....	3,9544

En calculant les mêmes éléments pour la formule



on obtient :

C.....	65,1162
H.....	3,8759

Enfin, les cristaux jaunes, qui se déposent lorsque la préparation est faite à chaud, répondent à un mélange d'acétal glyoxyl-résorcinique et de son éther $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^5$; nous avons trouvé :

C.....	63,4800
H.....	4,260

Action de l'anhydride acétique.

On chauffe 4^{gr} d'acétal en ballon scellé à + 140° avec 50^{gr} d'anhydride acétique; la dissolution est lente, et, par le refroidissement de la solution qui est restée claire, il ne se dépose rien. L'anhydride a été distillé, et du résidu il s'est séparé des cristaux blancs incolores.

Ces cristaux lavés à l'éther et cristallisés dans ce véhicule fondent, à 252°, en un liquide rouge.

Analysés, ces mêmes cristaux nous ont donné :

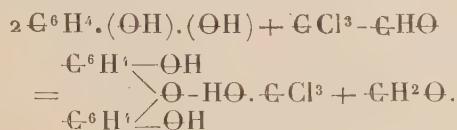
C.....	59,875
H.....	4,394
O.....	35,731

Le calcul pour la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^8$, soit le dérivé diacétylé, conduit aux nombres suivants :

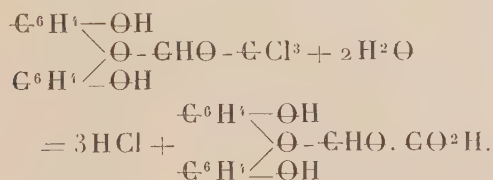
C.....	60,000
H.....	4,444
O.....	35,556

L'ensemble des résultats obtenus nous permet donc de considérer les cristaux qui se déposent de la solution chloralo-résorcinique comme étant l'acétal glyoxyl-résorcinique.

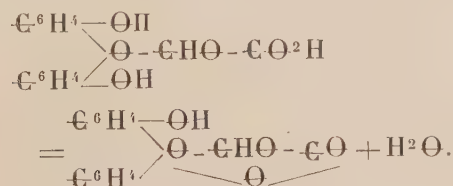
Sa formation peut être représentée par deux équations; on aurait d'abord une combinaison moléculaire



Cette combinaison moléculaire perdant tout son chlore sous forme d'acide chlorhydrique laisserait l'acétal glyoxyl-résorcinique



Quant à la fluorescence, on l'expliquerait par l'éthérification de la fonction acide et phénolique:



Action de l'acide glyoxylique sur la résorcine.

Si nos prévisions étaient fondées et si la formule que nous avons donnée à l'acétal glyoxylique était exacte, nous devons reproduire le même composé en partant de la résorcine et de l'acide glyoxylique.

On prépare une solution de glyoxylate de chaux au $\frac{1}{45}$, et l'on verse de l'acide sulfurique étendu jusqu'à élimination de la chaux, à l'état de sulfate calcique; on laisse reposer, on filtre et l'on divise la solution en deux parties.

Dans la première on dissout 2 parties de résorcine pour 1 d'acide; elle est ensuite chauffée sur bain-marie bouillant.

Quand de la liqueur se séparent quelques cristaux, on introduit par petites portions la deuxième partie d'acide.

Il se dépose ainsi des cristaux blancs et soyeux; on les sépare du liquide, on les lave, on les sèche, et on les purifie enfin par cristallisation dans l'éther.

Ils possèdent les mêmes propriétés que ceux que l'on a décrits. Infusibles et insolubles dans la benzine et le chloroforme, ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther.

L'analyse leur assigne pour formule $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^8$. Nous avons obtenu pour les éléments qui la composent :

C.....	60,7545
H.....	4,3065
O.....	35,9390

Chauffés avec de l'anhydride acétique, ils se comportent comme précédemment. La solution reste claire et n'abandonne rien par refroidissement; en distillant, l'anhydride du résidu se sépare des cristaux, qui fondent à 250° et ont pour formule $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^8$. Nous avons trouvé :

C.....	59,904
H.....	4,356
O.....	35,740

Il en résulte que l'analogie est complète entre les deux substances, obtenues l'une avec le chloral et l'autre avec l'acide glyoxylique, ce qui confirme nos prévisions et apporte un puissant appui aux formules que nous leur avons assignées.

Action de l'aldéhyde éthylique sur le pyrogallol.

Acétal pyrogallique.

On dissout 50^{gr} de pyrogallol dans 500^{cc} d'une solution contenant 5^{gr} d'acide sulfurique et 25^{cc} à 30^{cc} d'une solution d'aldéhyde au $\frac{1}{10}$; le tout est chauffé dans un ballon placé sur un bain-marie bouillant.

La liqueur ainsi constituée n'abandonne rien, et si l'on introduit, comme pour l'acétal résorcinique, de l'aldéhyde jusqu'à cristallisation, il arrive un moment où la température s'élève, et le tout se prend en masse spongieuse, dans laquelle le liquide disparaît entièrement.

On évite cet inconvénient dû à un phénomène de saturation, en laissant couler l'aldéhyde très lentement et observant avec soin la liqueur. Dès qu'elle se trouble on cesse l'arrivée d'aldéhyde, et on laisse la cristallisation s'opérer complètement, puis on introduit à nouveau de l'aldéhyde, jusqu'à épuisement du pyrogallol.

L'obtention des cristaux est rendue plus facile si, la solution étant placée dans une fiole, on fait arriver sur la paroi un jet de vapeur. Il s'établit un courant de la partie froide vers la partie chaude, qui facilite singulièrement la cristallisation et supprime en grande partie la sursaturation.

Quel que soit le procédé employé, on obtient toujours une cristallisation colorée, dans laquelle on aperçoit après dessiccation des cristaux incolores. Parfois même, telle solution, d'où se sont déposés des cristaux rouges, abandonne avec le temps et spontanément des cristaux incolores.

Toutes ces modifications sont ramenées à une seule très facilement, ou mieux séparées.

On les dissout dans un mélange d'alcool et d'éther, et la solution est versée dans l'eau bouillante; il se déposera des aiguilles incolores. Ou bien la même solution est superposée à une colonne d'eau; le mélange de l'eau et de l'éther alcoolique s'effectue peu à peu; en même temps il se dépose des aiguilles incolores et de gros cristaux bruns.

Cette séparation est très remarquable, étant réalisée spontanément.

Les aiguilles incolores sont insolubles dans l'eau, la benzine et le chloroforme, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Assez stables à la température ordinaire, elles prennent avec le temps une coloration violacée. Très sensibles à l'action de la chaleur qui les brunit très rapidement, elles se prennent vers 260° en une masse pâteuse qui bientôt charbonne.

Analysées, elles nous ont donné les résultats suivants, moyenne de trois analyses :

C.....	50,9820
H.....	6,3054
O.....	42,7126

Le calcul pour la formule $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ donne

C.....	51,0638
H.....	6,3827
O.....	42,5535

Desséchées à 100° dans un courant sec, elles se désagrègent et, par cristallisation dans l'éther de la poudre, on obtient des cristaux légèrement teintés en brun répondant à la formule de l'acétal anhydre $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3$.

C.....	62,950
H.....	5,325
O.....	31,725

Calculé pour la formule précédente :

C.....	63,157
H.....	5,263
O.....	31,578

Action de l'anhydride acétique.

5^{gr} de cristaux sont chauffés en ballon scellé à $+140^{\circ}$, avec dix fois leur poids d'anhydride. Tout d'abord il y a dissolution, mais peu à peu les parois se recouvrent d'une brillante cristallisation.

Lorsque cette dernière a cessé on laisse refroidir et l'on sépare les cristaux de l'eau mère brune. Ils sont lavés dans l'éther et finalement cristallisés dans ce véhicule.

L'éther acétique de l'acétal pyrogallique est en cristaux prismatiques anhydres d'un blanc éclatant, fusibles à 185° .

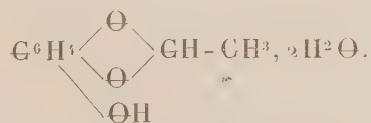
Ils donnent à l'analyse les chiffres moyens suivants :

C.....	61,7384
H.....	5,1150
O.....	33,1466

Le calcul pour la formule $C^{10}H^{10}O^4$, c'est-à-dire l'éther mono-acétique de l'acétal pyrogallique, conduit aux nombres ci-après :

C.....	61,8556
H.....	5,1546
O.....	32,9898

D'après tous ces faits, la combinaison du pyrogallol avec l'aldéhyde éthylique a lieu entre 1 molécule de pyrogallol et 1 molécule d'aldéhyde. Ce résultat est attribuable à la constitution du pyrogallol phénol triatomique contenant une fonction en position ortho; la formule graphique devient alors, en tenant compte de la facile éthérification desdites fonctions :



CONCLUSION.

Dans l'action des aldéhydes sur les phénols en solutions acides et étendues, il se forme des combinaisons moléculaires d'un éther du phénol et de l'aldéhyde employés.

Ces combinaisons, je les ai désignées sous le nom générique d'*acétals*, en raison de leur constitution qui les rapproche des acétals de la série grasse.

La résorcine phénol diatomique de la série *méta*, fonctionnant par rapport à elle-même comme un phénol monoatomique, donne avec l'aldéhyde ordinaire l'acétal éthyl-résorcinique, dans lequel figurent les éléments de 2 molécules de résorcine pour 1 d'aldéhyde.

Le même phénol agissant sur le chloral ou sur l'acide glyoxylique conduit à un seul et même acétal, l'acétal glyoxyl-résorcinique, qui a une constitution semblable au précédent.

Enfin, avec le pyrogallol, dont deux fonctions sont dans la position dite *ortho*, une seule molécule de ce phénol entre en jeu, et la constitution de l'acétal éthyl-pyrogallique est semblable à celle d'un acétal de la série grasse, soit l'acétal éthyl-glycolique.

Vu : bon à imprimer,

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
PRUNIER.

Vu : LE DIRECTEUR,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
19969 Quai des Grands-Augustins, 55.
